


**RESIN FOR HIGH-REFRACTIVE INDEX PLASTIC LENS AND LENS
CONSISTING OF THIS RESIN AND PRODUCTION OF LENS**

Patent Number: JP2153302
Publication date: 1990-06-13
Inventor(s): NAGATA TERUYUKI; others: 05
Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC
Requested Patent:  JP2153302
Application Number: JP19890032638 19890214
Priority Number(s):
IPC Classification: G02B1/04; G02C7/04
EC Classification:
Equivalents: JP2615182B2

Abstract

PURPOSE: To produce the plastic lens having high surface accuracy and excellent weatherability by using the resin obtd. by reaction of sulfur-contg. aliphat. polyisocyanate and active hydrogen compd. having ≥ 2 functional groups.

CONSTITUTION: The resin, which is obtd. by the reaction of the sulfur-contg. aliphat. polyisocyanate and the active hydrogen compd. selected from a group consisting of polyol, polythiol in which the sulfur atom is only the mercapto group and polythiol contg. at least one sulfur atom except the mercapto group, has excellent optical properties. An internal release agent is added to the mixture composed of the polyisocyanate and the active hydrogen compd. and mixture is subjected to cast polymn. at the time of producing the lens by using this resin. The industrially extremely efficient production of the plastic lens having the high surface accuracy and excellent weatherability by using generally used glass molds is thus possible without executing the special release treatment of the mold surface.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-153302

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)6月13日

G 02 B 1/04
G 02 C 7/04

7102-2G
7029-2H

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全14頁)

⑭ 発明の名称 高屈折率プラスチックレンズ用樹脂、その樹脂からなるレンズ及び
レンズの製造方法

⑮ 特 願 平1-32638

⑯ 出 願 平1(1989)2月14日

優先権主張 ⑰ 昭63(1988)2月17日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 昭63-32842

⑳ 発 明 者	永 田	輝 幸	福岡県大牟田市白金町154番地
㉑ 発 明 者	岡 崎	光 樹	福岡県大牟田市山下町35番地
㉒ 発 明 者	三 浦	徹	神奈川県横浜市栄区小菅ヶ谷町1612
㉓ 発 明 者	金 村	芳 信	神奈川県横浜市栄区飯島町2882番地
㉔ 発 明 者	笹 川	勝 好	神奈川県横浜市港北区新吉田町1510番地
㉕ 発 明 者	梶 本	延 之	神奈川県横浜市磯子区汐見台1丁目4番地
㉖ 出 願 人	三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号		

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

高屈折率プラスチックレンズ用樹脂、その樹脂
からなるレンズ及びレンズの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 1種または2種以上の硫黄原子を含有する脂
肪族ポリイソシアネートと、ポリオールおよびポ
リチオールよりなる群から選ばれる1種または2
種以上の活性水素化合物との反応により得られる
樹脂。

2. 請求項1記載の樹脂からなるプラスチックレ
ンズ。

3. 1種または2種以上の硫黄を含有する脂肪族
ポリイソシアネートと、ポリオールおよびポリチ
オールよりなる群から選ばれる1種または2種以
上の活性水素化合物との混合物に内部離型剤を添
加して注型重合することを特徴とするプラステッ
クリンズの製造方法。

4. 請求項3記載の製造方法により得られるプラ
ステックレンズ。

5. ポリチオールがメルカプト基以外に硫黄原子
を含有するポリチオールである請求項1記載の樹
脂。

6. 請求項5記載の樹脂からなるプラスチックレ
ンズ。

7. ポリチオールがメルカプト基以外に硫黄原子
を含有するポリチオールである請求項3記載の製
造方法。

8. 請求項7記載の製造方法により得られるプラ
ステックレンズ。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は高屈折率プラスチックレンズ用樹脂、
その樹脂からなるレンズ及びレンズの製造方法に
関し、特に硫黄含有脂肪族ポリイソシアネートと、
ポリオール、硫黄原子がメルカプト基のみのポリ
チオールおよびメルカプト基以外に少なくとも1
つの硫黄原子を含有するポリチオールよりなる群
から選ばれる活性水素化合物との反応によって得
られる樹脂、該樹脂からなるレンズ、該レンズを

製造するに際して、前記ポリイソシアネートと活性水素化合物との混合物に内部離型剤を添加して注型重合することを特徴とする高屈折率プラスチックレンズの製造方法、および該製造方法によって得られるレンズに関する。

プラスチックレンズは、無機レンズに比べ軽量で割れにくく、染色が可能のため近年、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子に急速に普及してきている。

〔従来の技術〕

これらのレンズ用素材として、ジエチレングリコールビス(アシルカーボネート)(以後DACと称す)をラジカル重合させたものがある。これらの樹脂は、耐衝撃性に優れていること、軽量であること、染色性に優れていること、切削性、および研磨性等の加工性が良好であることなどの種々の特徴を有している。

しかしながら、屈折率が無機レンズ($n_g = 1.52$)に比べ $n_g = 1.50$ と小さく、ガラスレンズと同等の光学特性を得るためには、レンズの中心

チックレンズを先に提案した。

しかしながら、これら公知の樹脂によるレンズは、DACを用いたレンズよりも屈折率は向上するものの、未だ不十分であったり、また屈折率を向上させるべく分子内に多数のハロゲン原子、あるいは芳香環を有する化合物を用いている為、分散が大きく、耐候性が悪い、或いは比重が大きいといった欠点を有している。

更に、これらのプラスチックレンズの製造において、これらの素材の成型時に離型性向上のために内部離型剤を使用する例として、DACにリン酸ブチルを添加する方法が知られているが、通常はその必要性がなく、また成型品の外観を損なうため、積極的には内部離型剤は使用されていない(美馬清一、ポリマーダイジェスト、3139(1984)等)。

一方、ポリウレタン、チオカルバミン酸S-アールキルエステル系レンズの成型時は、重合後のレンズとモールドとの離型は困難である。このため本発明者等は、その離型性改良法として、外部離

厚、コバ厚、および曲率を大きくする必要があり、全体的に肉厚になることが避けられない。このため、より屈折率の高いレンズ用樹脂が望まれている。

さらに、高屈折率を与えるレンズ用樹脂の1つとして、イソシアネート化合物とジエチレングリコールなどのヒドロキシ化合物との反応(特開昭57-136601)、もしくはテトラプロモビスフェノールAなどのハロゲン原子を含有するヒドロキシ化合物との反応(特開昭58-164615)や、ジフェニルスルフィド骨格を含有するヒドロキシ化合物との反応(特開昭60-194401)により得られるポリウレタン系の樹脂等によるプラスチックレンズが知られている。

また本発明者等は、高屈折率プラスチックレンズ用樹脂として、イソシアネート化合物と硫黄原子を含有するヒドロキシ化合物との反応(特開昭60-217229)、さらにはポリチオール化合物との反応(特開昭60-199016、特開昭62-267316)より得られるポリウレタン系の樹脂等によるプラス

チック樹脂を用いる方法(特開昭62-267316)やポリオレフィン樹脂製モールドを使用する方法(特開昭62-236818)を先に提案した。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、前述の方法ではこれらの樹脂のレンズを注型重合するに際して、離型の改良法としてはまだ不十分である。

すなわち、外部離型剤を使用する方法では、モールド内面の表面処理物質が、重合したレンズの表面や内部に一部移行するためレンズ表面にムラを生じたり、レンズが白濁するなどの問題があり、さらに、モールドを繰り返し使用するに際し、その都度モールドの離型処理が必要となり、工業的な製造方法としては、煩雑な上にレンズの生産性が落ち極めて不経済である。

一方、ポリオレフィン樹脂製モールドを使用する方法では、温度により樹脂モールドが変形するため、成型したレンズの表面の面精度が悪く、高度の面精度を要求される分野では使用が難しいことが分った。

(課題を解決する為の手段)

本発明者等は、硫黄含有脂肪族ポリイソシアネートと、官能基を2個以上有する活性水素化合物との反応によって得られる樹脂が優れた光学物質を有し、該樹脂に内部離型剤を添加しておくことにより、一般に使用されるガラスモールドを使用して、モールド表面の特別な離型処理を施すことなく、高度な面精度と優れた耐候性を有するプラスチックレンズを工業的にも極めて効率よく製造し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、硫黄含有脂肪族ポリイソシアネートと、ポリオール、硫黄原子がメルカプト基のみのポリチオールおよびメルカプト基以外に少なくとも1つの硫黄原子を含有するポリチオールよりなる群から選ばれる活性水素化合物との反応によって得られる樹脂、該樹脂からなるレンズ、該レンズを製造するに際して、前記ポリイソシアネートと活性水素化合物との混合物に内部離型剤を添加して注型重合することの特徴とする製造方法、および該製造方法によって得られるレン

ズである。

硫黄含有脂肪族ポリイソシアネートと、ポリオール、ポリチオールとを反応させて得られるプラスチックレンズについては全く知られていなかった。

本発明において原料として用いる硫黄含有脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、チオジエチルジイソシアネート、チオジプロピルジイソシアネート、チオジヘキシルジイソシアネート、ジメチルスルフォンジイソシアネート、ジチオジメチルジイソシアネート、ジチオジエチルジイソシアネート、ジチオジプロピルジイソシアネート等の非環式含硫脂肪族イソシアネート、ビス〔(4-イソシアネートメチル)フェニル〕スルフィド等の芳香環を含む脂肪族含硫イソシアネート、1,4-ジチアソ-2,5-ジイソシアネート等の環状含硫脂肪族イソシアネート、さらには複素環を含む脂肪族含硫イソシアネート等が挙げられる。

またこれらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換化合物、さらにはこれらのビウレット

化反応生成物、トリメチロールプロパンとのアダクト反応生成物、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成物等もまた使用できる。

これらはそれぞれ単独で用いることも、また2種類以上混合して用いてもよい。

原料として用いる活性水素化合物としては、ポリオール、含有する硫黄原子がメルカプト基のみであるポリチオール、メルカプト基以外に少なくとも1個の硫黄原子を含有するポリチオールが挙げられる。

ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ブタントリオール、1,2-メチルグルコサイド、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ソルビトール、エリスリトール、スレイトール、リビトール、アラビニトール、キシリトール、アリトール、マニトール、

ドルシトール、イディトール、グリコール、イノシトール、ヘキサントリオール、トリグリセロール、ジグリベロール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、シクロブタンジオール、シクロペンタンジオール、シクロヘキサジオール、シクロヘプタンジオール、シクロオクタンジオール、シクロヘキサジメタノール、ヒドロキシプロピルシクロヘキサノール、トリシクロ〔5,2,1,0^{2,3}〕デカン-ジメタノール、ビシクロ〔4,3,0〕-ノナンジオール、ジシクロヘキサジオール、トリシクロ〔5,3,1,1〕ドデカンジオール、ビシクロ〔4,3,0〕ノナンジメタノール、トリシクロ〔5,3,1,1〕ドデカン-ジエタノール、ヒドロキシプロピルトリシクロ〔5,3,1,1〕ドデカノール、スピロ〔3,4〕オクタンジオール、ブチルシクロヘキサジオール、1,1'-ビスシクロヘキシリデンジオール、シクロヘキサントリオール、マルチトール、ラクチトール、ジヒドロキシナフタレン、トリヒドロキシナフタレン、テトラ

ヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゼン、ベンゼントリオール、ピフェニルテトラオール、ピロガロール、(ヒドロキシナフチル)ピロガロール、トリヒドロキシフェナントレン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、キシリレングリコール、ジ(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ビスフェノールA-ビス-(2-ヒドロキシエチルエーテル)、テトラブロムビスフェノールA、テトラブロムビスフェノールA-ビス-(2-ヒドロキシエチルエーテル)、ジプロモネオペンチルグリコール、エポキシ樹脂等のポリオールの他にシュウ酸、グルタミン酸、アジピン酸、酢酸、プロピオン酸、シクロヘキサカルボン酸、 β -オキシシクロヘキサプロピオン酸、ダイマー酸、フタル酸、イソフタル酸、サリチル酸、3-プロモプロピオン酸、2-プロモグリコール、ジカルボキシシクロヘキサン、ピロメリット酸、ブタンテトラカルボン酸、プロモフタル酸などの有機多塩基酸と前記ポリオールとの縮合反応生成物、前記ポリオールとエチレンオキシドやプロピレン

オキシドなどアルキレンオキシドとの付加反応生成物、アルキレンポリアミンとエチレンオキシドや、プロピレンオキシドなどアルキレンオキシドとの付加反応生成物などが挙げられる。

さらには、これらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を使用してもよい。

硫黄原子がメルカプト基のみのポリチオールとしては、例えば、メタンジチオール、1,2-エタンジチオール、1,1-プロパンジチオール、1,2-プロパンジチオール、1,3-プロパンジチオール、2,2-プロパンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、1,2,3-プロパントリチオール、1,1-シクロヘキサジチオール、1,2-シクロヘキサジチオール、2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジチオール、3,4-ジメトキシブタン-1,2-ジチオール、2-メチルシクロヘキサン-2,3-ジチオール、ビスシクロ〔2,2,1〕ペプター exo-cis-2,3-ジチオール、1,1-ビス(メルカプトメチル)シクロヘキサン、チオリソ酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、2,3-ジメ

ルカプトコハク酸(2-メルカプトエチルエステル)、2,3-ジメルカプト-1-プロパノール(2-メルカプトアセテート)、2,3-ジメルカプト-1-プロパノール(3-メルカプトプロピオネート)、ジエチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、ジエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、1,2-ジメルカプトプロピルメチルエーテル、2,3-ジメルカプトプロピルメチルエーテル、2,2-ビス(メルカプトメチル)-1,3-プロパンジチオール、ビス(2-メルカプトエチル)エーテル、エチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、エチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパンビス(2-メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパンビス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)等の脂肪族ポリチオール、及びそれらの塩素置換体、臭素置換体

等ハロゲン置換化合物、1,2-ジメルカプトベンゼン、1,3-ジメルカプトベンゼン、1,4-ジメルカプトベンゼン、1,2-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2-ビス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2-ビス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2-ビス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリメルカプトベンゼン、1,2,4-トリメルカプトベンゼン、1,3,5-トリメルカプトベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,3-トリス(メ

ルカプトエチル)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラメルカプトベンゼン、1,2,3,5-テトラメルカプトベンゼン、1,2,4,5-テトラメルカプトベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、

1,2,4,5-テトラキス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、2,2'-ジメルカプトビフェニル、4,4'-ジメルカプトビフェニル、4,4'-ジメルカプトビベンジル、2,5-トルエンジチオール、3,4-トルエンジチオール、1,4-ナフタレンジチオール、1,5-ナフタレンジチオール、2,6-ナフタレンジチオール、2,7-ナフタレンジチオール、2,4-ジメチルベンゼン-1,3-ジチオール、4,5-ジメチルベンゼン-1,3-ジチオール、9,10-アントラセンジメタンチオール、1,3-ジ(p-メトキシフェニル)プロパン-2,2-ジチオール、1,3-ジフェニルプロパン-2,2-ジチオール、フェニルメタン-1,1-ジチオール、2,4-ジ(p-メルカプトフェニル)ペンタン等の芳香族ポリチオール、また、2,5-ジクロロベンゼン-1,3-ジチオール、1,3-ジ

(p-クロロフェニル)プロパン-2,2-ジチオール、3,4,5-トリブロム-1,2-ジメルカプトベンゼン、2,3,4,6-テトラクロル-1,5-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン等の塩素置換、臭素置換等のハロゲン置換芳香族ポリチオール、また、2-メチルアミノ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-エチルアミノ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-アミノ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-モルホリノ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-シクロヘキシルアミノ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-メトキシ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-フェノキシ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-チオベンゼンオキシ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-チオブチルオキシ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン等の複素環を含有したポリチオール、及びそれらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換化合物が挙げられる。

メルカプト基以外にも少なくとも1つの硫黄原

子を含有するポリチオールとしては、例えば、

1,2-ビス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2-ビス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、

1,2,4,5-テトラキス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン等、及びこれらの核アルキル化物等の芳香族ポリチオール、ビス(メルカプトメチル)スルフィド、ビス(メルカプトエチル)スルフィド、ビス(メルカプトプロピル)スルフィド、ビス(メルカプトエチルチオ)メタン、ビス(2-メルカプトエチルチオ)メタン、ビス(3-メルカプトプロピルチオ)メタン、1,2-ビス(メルカプトメチルチオ)エタン、1,2-ビス(メルカプトエチルチオ)エタン、1,2-ビス(メルカプトプロピルチオ)エタン、1,3-ビス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1,3-ビス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、1,3-ビス(3-メルカプトプロピルチオ)プロパン、1,2,3-トリス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1,2,3-トリス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、1,2,3-トリス(3-メルカプトエチルチオ)プロパン、テトラキス(メルカプトメチルチオ)メタン、テトラキス(2-メルカプトエチルチオメチル)メタン、テトラキス(3-メルカプトプロ

ピルチオメチル)メタン、ビス(2,3-ジメルカプトプロピル)スルフィド、2,5-ジメルカプト-1,4-ジチアン、ビス(メルカプトメチル)ジスルフィド、ビス(メルカプトエチル)ジスルフィド、ビス(メルカプトプロピル)ジスルフィド等およびこれらのチオグリコール酸及びメルカプトプロピオン酸のエステル、ヒドロキシメチルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシメチルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシプロピルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシプロピルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシエチルジスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシエチルジスルフィ

ドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシプロピルジスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシプロピルジスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、2-メルカプトエチルエーテルビス(2-メルカプトアセテート)、2-メルカプトエチルエーテルビス(3-メルカプトプロピオネート)、1,4-ジチアン-2,5-ジオールビス(2-メルカプトアセテート)、1,4-ジチアン-2,5-ジオールビス(3-メルカプトプロピオネート)、チオグリコール酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、4,4'-チオジブチル酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、ジチオジグリコール酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、ジチオジプロピオン酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、4,4'-ジチオジブチル酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、チオジグリコール酸ビス(2,3-ジメルカプトプロピルエステル)、チオジプロピオン酸ビス(2,3-ジメルカプトプロ

ピルエステル)、ジチオグリコール酸ビス(2,3-ジメルカプトプロピルエステル)、ジチオジプロピオン酸ビス(2,3-ジメルカプトプロピルエステル)等の脂肪族ポリチオール、3,4-チオフュンジチオール、ビスムチオール、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール等の複素環化合物等が挙げられる。さらには、これらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を使用してもよい。

これらの活性水素化合物はそれぞれ単独で用いることも、また二種類以上を混合して用いてもよい。

これらのポリイソシアネートと、活性水素化合物との使用割合は、 $\text{NCO}/(\text{SH} + \text{OH})$ (官能基モル比)が通常 0.5~3.0 の範囲内、好ましくは 0.5~1.5 の範囲内である。

本発明のプラスチックレンズは、ウレタン樹脂又はチオカルバミン酸S-アルキルエステル樹脂を素材とするものであり、イソシアネート基とヒドロキシ基によるウレタン結合、またはイソシア

ネート基とメルカプト基によるチオカルバミン酸S-アルキルエステル結合を主体とするが、目的によっては上記2種類の結合以外に、アロハネート結合、ウレヤ結合、ビウレット結合等を含有しても、勿論差し支えない。

たとえば、ウレタン結合あるいはチオカルバミン酸S-アルキルエステル結合に、さらにイソシアネート基を反応させて架橋密度を増大させることは好ましい結果を与える場合が多い。この場合には反応温度を少なくとも100℃以上に高くし、イソシアネート成分を多く使用する。あるいはまた、アミン等を一部併用し、ウレヤ結合、ビウレット結合を利用することもできる。

このようにイソシアネート化合物と反応するヒドロキシ化合物、あるいはメルカプト化合物以外のものである場合には、特に着色の点に留意する必要がある。

また、目的に応じて公知の成形法におけると同様に、鎖延長剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、油溶染料、充填剤等の種々の物

質を添加してもよい。

所望の反応速度に調整するために、ポリウレタン、チオカルバミン酸S-アルキルエステルの製造において用いられる公知反応触媒を適宜に添加することもできる。

本発明のレンズ用樹脂は、通常、注型重合により得られる。具体的には、硫黄含有脂肪族ポリイソシアネートと、活性水素化合物と、内部離型剤とを混合し、モールド中に注入し重合させる。

本発明において使用する内部離型剤は、例えば、フッ素系ノニオン界面活性剤、シリコン系ノニオン界面活性剤、アルキル第4級アンモニウム塩、酸性リン酸エステル、流動パラフィン、ワックス、高級脂肪酸及びその金属塩、高級脂肪酸エステル、高級脂肪族アルコール、ビスアミド類、ポリシロキサン類、脂肪酸アミンエチレンオキシド付加物等が挙げられ、これらのうちモノマー組み合わせ、重合条件、経済性、取り扱い容易さより適宜選ばれる。

これら内部離型剤は、単独で使用してもよく、

また二種以上を混合して使用してもよい。

本発明において内部離型剤として用いるフッ素系ノニオン界面活性剤およびシリコン系ノニオン界面活性剤は、分子内にパーフルオロアルキル基またはジメチルポリシロキサン基を有し、かつヒドロキシアルキル基やリン酸エステル基を有する化合物であり、前者のフッ素系ノニオン界面活性剤としてはユニダインDS-401(ダイキン工業株式会社製)、ユニダインDS-403(ダイキン工業株式会社製)、エフトップEF-122A(新秋田化成株式会社製)、エフトップEF-126(新秋田化成株式会社製)、エフトップEF-301(新秋田化成株式会社製)があり、後者のシリコン系ノニオン界面活性剤としてはダウケミカル社の試作品であるQ2-120Aがある。

また、本発明において内部離型剤として用いるアルキル第4級アンモニウム塩は、通常、カチオン界面活性剤として知られているものであり、アルキル第4級アンモニウムのハロゲン塩、硝酸塩、硫酸塩などがあり、クロライドの型で例を示せば

トリメチルセチルアンモニウムクロライド、トリメチルスチアイルアンモニウムクロライド、ジメチルエチルセチルアンモニウムクロライド、トリエチルデシルアンモニウムクロライド、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド、ジエチルシクロヘキシルデシルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。

また、本発明において内部離型剤として用いる酸性硝酸エステルとしてはイソプロピルアシッドホスヘート、ジイソプロピルアシッドホスヘート、ブチルアシッドホスヘート、ジブチルアシッドホスヘート、オクチルアシッドホスヘート、ジオクチルアシッドホスヘート、イソデシルアシッドホスヘート、ジイソデシルアシッドホスヘート、トリデカノールアシッドホスヘート、ビス(トリデカノールアシッド)ホスヘートなどが挙げられる。

また本発明において内部離型剤として用いる高級脂肪酸の金属塩は、ステアリン酸、オレイン酸、オクタン酸、ラウリン酸、ペヘニン酸、リシノレイン酸等の亜鉛塩、カルシウム塩、マグネシウム

塩、ニッケル塩、銅塩等であり、具体的にはステアリン酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、オレイン酸カルシウム、パルミチン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、オレイン酸マグネシウム、ラウリン酸マグネシウム、パルミチン酸マグネシウム、ステアリン酸ニッケル、オレイン酸ニッケル、パルミチン酸ニッケル、ラウリン酸ニッケル、ステアリン酸銅、オレイン酸銅、ラウリン酸銅、パルミチン酸銅などが挙げられる。

また、本発明において内部離型剤として用いる高級脂肪酸エステルは、例えばステアリン酸、オレイン酸、オクタン酸、ラウリン酸、リシノール酸等の高級脂肪酸とエチレングリコール、ジヒドロキシプロパン、ジヒドロキシブタン、ネオペンチルグリコール、ジヒドロキシヘキサン等のアルコールとのエステルである。

該内部離型剤の使用量は、単独または二種以上の混合物として、モノマー混合物の合計重量に対

品性向上、防曇性付与、あるいはファッション性付与等の改良を行うため、表面研磨、帯電防止処理、ハードコート処理、無反射コート処理、染色処理、調光処理等の物理的あるいは化学的処理を施すことができる。

(実施例)

以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明する。尚、得られたレンズ用樹脂、及びレンズの性能試験のうち、屈折率、アッペ数、耐候性、離型性、外観は以下の試験法により測定した。

屈折率、アッペ数：Pulfrich屈折計を用い、20℃で測定した。

耐候性：サンシャインカーボンアークランプを装備したウェザーメーターにレンズ用樹脂をセットし、200時間経ったところでレンズを取り出し試験前のレンズ用樹脂と色相を比較した。評価基準は変化なし(○)、わずかに黄変(△)、黄変(×)とした。

離型性：重合終了後、レンズとモールドの間にテフロン製くさびを打ち込み、全く抵抗なく離型

して通常 0.1~10,000 ppmの範囲であり、好ましくは1~5,000ppmの範囲である。添加量が0.1ppm未満であると離型性が悪化し、10,000 ppmを超えるとレンズに曇りを生じたり、重合中にレンズがモールドから早期離型し、レンズの表面の面精度が悪化する。

重合温度及び時間はモノマーの種類、離型剤等の添加剤によっても違うが、通常-20℃~200℃、好ましくは室温~150℃、好適には50~120℃で0.5~72時間である。

また、重合したレンズは、必要に応じアニールを行ってもよい。

(発明の効果)

このようにして得られる本発明のプラスチックレンズは、高い面精度と優れた光学物性を有し、軽量で耐衝撃性に優れ、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子素材として使用するのに好適である。

また、本発明のプラスチックレンズは、必要に応じ反射防止、高硬度付与、耐摩耗性向上、耐薬

したものを(○)、全部或いは一部離型しなかったものを(×)とした。

外観：目視により観察した。

実施例 1

ジチオジエチルジイソシアネート18.4g(0.09モル)と1,2,6-ヘキサントリオール 8.0g(0.06モル)とを混合し、ガラスモールドとガスケットよりなるモールド型中に注入した。次いで室温から120℃まで徐々に昇温し28時間で加熱硬化させた。こうして得られたレンズは無色透明で耐候性に優れ、屈折率 $n_D^{20}=1.57$ 、アッペ数 $V_N^{20}=44$ 、比重 $d_4^{20}=1.32$ であった。

実施例 2~18、比較例 1~3

実施例 1と同様にして表 1 の組成でレンズ化を行った。性能試験の結果を表 1 に示した。

(以下余白)

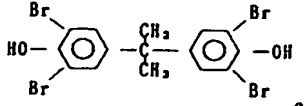
表 1

	ポリイソシアネート	活性水素化合物	屈折率	アッペ数	耐候性	外 観
実施例 2	$(SCH_2CH_2CH_2NCO)_2$ 0.09モル	トリメチロールプロパン 0.06モル	1.56	45	○	無色透明
実施例 3	$S(CH_2CH_2NCO)_2$ 0.09モル	↑	1.55	46	○	↑
実施例 4	$(SCH_2CH_2NCO)_2$ 0.08モル	$C(CH_2OCCH_2CH_2SH)_4$ 0.04モル	1.60	40	○	↑
実施例 5	$S(CH_2CH_2NCO)_2$ 0.08モル	↑	1.59	41	○	↑
実施例 6	$(SCH_2CH_2NCO)_2$ 0.08モル	$C(CH_2OCCH_2SH)_4$ 0.04モル	1.61	39	○	↑
実施例 7	$S(CH_2CH_2CH_2NCO)_2$ 0.08モル	↑	1.59	42	○	↑
実施例 8	$S(CH_2CH_2NCO)_2$ 0.08モル	$C(CH_2SCH_2CH_2SH)_4$ 0.04モル	1.66	33	○	↑
実施例 9	↑	$S(CH_2CHCH_2SH)_2$ SH 0.04モル	1.65	35	○	↑
実施例 10	$(SCH_2CH_2NCO)_2$ 0.08モル	↑	1.66	34	○	↑
実施例 11	↑	$C(CH_2SCH_2CH_2SH)_4$ 0.04モル	1.67	34	○	↑

表 1 つづき

	ポリイソシアネート	活性水素化合物	屈折率	アッペ数	耐候性	外 観
実施例 12	$S(CH_2CH_2NCO)_2$ 0.10 モル	トリメチロールプロパン $C(CH_2OCCH_2CH_2SH)_4$ 0.04モル 0.02モル	1.57	43	○	無色透明
実施例 13	↑	エチレングリコール $C(CH_2SCH_2CH_2SH)_4$ 0.02モル 0.04モル	1.62	37	○	↑
実施例 14	$(SCH_2CH_2NCO)_2$ 0.08モル	$C(CH_2OCCH_2CH_2SH)_4$ 0.02モル $S(CH_2CHCH_2SH)_2$ SH 0.02モル	1.64	35	○	↑
実施例 15	↑	トリメチロールプロパン ジエチレングリコール 0.04モル 0.02モル	1.57	45	○	↑
実施例 16	↑	$C(CH_2OCCH_2CH_2SH)_4$ 0.02モル $C(CH_2OCCH_2SH)_4$ 0.02モル	1.61	40	○	↑
実施例 17	↑	$C(CH_2SCH_2CH_2SH)_4$ 0.02モル $S(CH_2CHCH_2SH)_2$ SH 0.02モル	1.66	35	○	↑
実施例 18	$S(CH_2CH_2NCO)_2$ $(SCH_2CH_2NCO)_2$ 0.05モル 0.05モル	$C(CH_2OCCH_2CH_2SH)_4$ 0.05モル	1.59	40	○	↑

表 1 つづき

	ポリイソシアネート	活性水素化合物	屈折率	アッペ数	耐候性	外 観
比較例 1	1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート 0.07モル	1,4-ブタンジオール 0.07モル	1.50	55	○	↑
比較例 2	↑ 0.05モル	1,2,3-トリメルカプトベンゼン 0.033モル	1.66	27	○	↑
比較例 3	1,3-キシリレンジイソシアネート 0.05モル	 0.05モル	1.61	27	△	微黄色 透明

実施例19

ジチオジエチルジイソシアネート18.4g (0.09モル) と 1,2,6-ヘキサントリオール 8.0g (0.06モル) とイソプロピルアシッドホスヘート 0.03g とを混合し、ガラスモールドとガスケットよりなるモールド型中に注入した。次いで室温から120℃まで徐々に昇温し28時間で加熱硬化させた。重合後、レンズは容易に離型し、得られたレンズは無色透明で面精度良好であり、屈折率 n_d^{20} = 1.57、アッペ数 ν_s^{20} = 44であった。

実施例20～47

実施例19と同様にしと表2の組成でレンズ化を行った。性能試験の結果を表2に示す。

(以下余白)

表 2

	ポリイソシアネート	活性水素化合物	内部融型剤	融型性	外 観	屈折率	アッペ数
実施例20	ジチオジプロピルジイソシアネート 0.09モル	トリメチロールプロパン 0.06モル	ユニダインDS-403 200ppm	○	面精度良好 無色透明	1.56	45
実施例21	チオジエチルジイソシアネート 0.09モル	↑	エフトップEP-126 250ppm	○	↑	1.55	46
実施例22	↑	↑	Q2-120A 500ppm	○	↑	1.55	46
実施例23	ジチオジエチルジイソシアネート 0.09モル	ジエチレングリコール 0.09モル	トリオクチルメチルアンモニウム クロライド 500ppm	○	↑	1.57	45
実施例24	↑	エチレングリコール 0.09モル	イソプロピルアシッドホスヘート 500ppm	○	↑	1.58	44
実施例25	$(SCH_2CH_2NCO)_2$ 0.08モル	$C(CH_2OCCCH_2CH_2SH)_2$ 0.04モル	ユニダインDS-401 (ダイキン) 100ppm	○	↑	1.59	40
実施例26	↑	$C(CH_2OCCCH_2CH_2SH)_2$ 0.04モル	Q2-120A (ダウ) 150ppm	○	↑	1.61	39
実施例27	↑	↑	トリメチルセチルアンモニウム クロライド 500ppm	○	↑	↑	↑
実施例28	↑	↑	ジイソプロピルアシッドホスヘート 500ppm	○	↑	↑	↑
実施例29	$S(CH_2CH_2CH_2NCO)_2$ 0.08モル	↑	ユニダインDS-403 (ダイキン) 100ppm	○	↑	1.59	42
実施例30	↑	↑	ユニダインDS-401 (ダイキン) 100ppm Q2-120A (ダウ) 100ppm	○	↑	↑	↑

表 2 つき

実施例	ポリイソシアネート	活性水素化合物	内部融型剤	融型性	外 観	屈折率	アッペ数
実施例31	$(SCH_2CH_2NCO)_2$ 0.08モル	$C(CH_2OCCCH_2CH_2SH)_2$ 0.04モル	ジブチルアシッドホスヘート 500ppm	○	面精度良好 無色透明	1.59	39
実施例32	$S(CH_2CH_2NCO)_2$ 0.08モル	↑	トリメチルオクチルアンモニウム クロライド 500ppm	○	↑	1.58	41
実施例33	↑	$C(CH_2SCH_2CH_2SH)_2$ 0.04モル	ユニダインDS-401 (ダイキン) 100ppm	○	↑	1.66	36
実施例34	↑	↑	Q2-120A (ダウ) 150ppm	○	↑	↑	↑
実施例35	↑	↑	トリメチルセチルアンモニウム クロライド 500ppm	○	↑	↑	↑
実施例36	↑	↑	ジイソプロピルアシッドホスヘート 500ppm	○	↑	↑	↑
実施例37	$(SCH_2CH_2NCO)_2$ 0.08モル	↑	ユニダインDS-403 (ダイキン) 100ppm	○	↑	1.67	34
実施例38	↑	↑	ユニダインDS-401 (ダイキン) 100ppm Q2-120A (ダウ) 100ppm	○	↑	↑	↑
実施例39	↑	$S(CH_2CHCH_2SH)_2$ SH 0.04モル	ジブチルアシッドホスヘート 500ppm	○	↑	1.66	↑
実施例40	$S(CH_2CH_2NCO)_2$ 0.08モル	↑	トリメチルオクチルアンモニウム クロライド 500ppm	○	↑	1.65	35

表 2 つき

	ポリイソシアネート	活性水素化合物	内部離型剤	離型性	外 観	屈折率	アッペ数
実施例41	$S(CH_2CH_2NCO)_2$ 0.10モル	トリメチロールプロパン $C(CH_3OCCH_2CH_2SH)_4$ 0.04モル 0 0.02モル	ユニダインDS-403 200ppm	○	面精度良好 無色透明	1.57	43
実施例42	↑	エチレングリコール $C(CH_2SCH_2CH_2SH)_4$ 0.02モル 0.04モル	シブチルアシッドホスヘート 500ppm	○	↑	1.62	37
実施例43	$(SCH_2CH_2NCO)_2$ 0.08モル	$C(CH_3OCCH_2CH_2SH)_4$ 0 0.02モル $S(CH_2CHCH_2SH)_2$ SH 0.02モル	トリメチルオクチルアンモニウム クロライド 500ppm	○	↑	1.64	35
実施例44	↑	トリメチロールプロパン ジエチレングリコール 0.04モル 0.02モル	Q2-120A 500ppm	○	↑	1.57	45
実施例45	↑	$C(CH_3OCCH_2CH_2SH)_4$ 0 0.02モル $C(CH_3OCCH_2SH)_4$ 0 0.02モル	ジイソプロピルアシッドホスヘート 500ppm	○	↑	1.61	40
実施例46	↑	$C(CH_2SCH_2CH_2SH)_4$ 0.02モル $S(CH_2CHCH_2SH)_2$ SH 0.02モル	↑	○	↑	1.66	35
実施例47	$S(CH_2CH_2NCO)_2$ $(SCH_2CH_2NCO)_2$ 0.05モル 0.05モル	$C(CH_3OCCH_2CH_2SH)_4$ 0 0.05モル	↑	○	↑	1.59	40

比較例 4～27

以下のモールド処理以外は実施例19と同様にし
て表3の組成でレンズ化を行った。その結果を
表3に示す。

- ①処理なし：ガラスモールド使用、離型剤未使用
- ②外部離型処理：ガラスモールドの内面を東芝シリコーン社製外部離型剤YSR-6209で塗布焼付処理した
- ③外部離型処理再使用：外部離型処理して、重合に一度使用した後、処理せずそのまま使用
- ④PPモールド使用：ポリプロピレンを射出成型によりモールドを作成し、ガラスモールドの代わりに使用した。

(以下余白)

表 3

	ポリイソシアネート	活性水素化合物	モールド処理	離型性	外 観	屈折率	アッペ数
比較例4	$(SCH_2CH_2NCO)_2$ 0.09モル	1,2,6-ヘキサントリオール 0.06モル	処理なし	×	—	—	—
比較例5	↑	↑	外部離型処理	○	表面にむらあり 無色透明	1.57	44
比較例6	↑	↑	外部離型処理再使用 (比較例5使用品)	×	—	—	—
比較例7	↑	↑	PPモールド使用	○	面精度不良 無色透明	1.57	44
比較例8	$S(CH_2CH_2NCO)_2$ 0.09モル	トリメチロールプロパン 0.06モル	処理なし	×	—	—	—
比較例9	↑	↑	外部離型処理	○	表面にむらあり 無色透明	1.55	46
比較例10	↑	↑	外部離型処理再使用 (比較例9使用品)	×	—	—	—
比較例11	↑	↑	PPモールド使用	○	面精度不良 無色透明	1.55	46
比較例12	$(SCH_2CH_2NCO)_2$ 0.08モル	$C(CH_2OCCH_2SH)_4$ 0 0.04モル	処理なし	×	—	—	—
比較例13	↑	↑	外部離型処理	○	表面にむらあり 無色透明	1.61	39
比較例14	↑	↑	外部離型処理再使用 (比較例13使用品)	×	—	—	—
比較例15	↑	↑	PPモールド使用	○	面精度不良 無色透明	1.61	39

表 3 つき

	ポリイソシアネート	活性水素化合物	モールド処理	離型性	外 観	屈折率	アッペ数
比較例16	$S(CH_2CH_2CH_2NCO)_2$ 0.08モル	$C(CH_2OCCH_2SH)_4$ 0 0.04モル	処理なし	×	—	—	—
比較例17	↑	↑	外部離型処理	○	表面にむらあり 無色透明	1.59	42
比較例18	↑	↑	外部離型処理再使用 (比較例17使用品)	×	—	—	—
比較例19	$(SCH_2CH_2NCO)_2$ 0.08モル	$C(CH_2OCCH_2CH_2SH)_4$ 0 0.04モル	PPモールド使用	○	面精度不良 無色透明	1.60	40
比較例20	$S(CH_2CH_2NCO)_2$ 0.08モル	$C(CH_2SCH_2CH_2SH)_4$ 0.04モル	処理なし	×	—	—	—
比較例21	↑	↑	外部離型処理	○	表面にむらあり 無色透明	1.66	36
比較例22	↑	↑	外部離型処理再使用 (比較例21使用品)	×	—	—	—
比較例23	↑	↑	PPモールド使用	○	面精度不良 無色透明	1.66	36
比較例24	$(SCH_2CH_2NCO)_2$ 0.08モル	↑	処理なし	×	—	—	—
比較例25	↑	↑	外部離型処理	○	表面にむらあり 無色透明	1.67	34
比較例26	↑	↑	外部離型処理再使用 (比較例25使用品)	×	—	—	—
比較例27	↑	$S(CH_2CHCH_2SH)_2$ SH 0.04モル	PPモールド使用	○	面精度不良 無色透明	1.66	34

特許出願人 三井東圧化学株式会社

第1頁の続き

優先権主張

⑫昭63(1988)2月18日⑬日本(JP)⑭特願 昭63-33871
⑫昭63(1988)2月18日⑬日本(JP)⑭特願 昭63-33872
⑫昭63(1988)2月22日⑬日本(JP)⑭特願 昭63-37515
⑫昭63(1988)2月22日⑬日本(JP)⑭特願 昭63-37523
⑫昭63(1988)2月22日⑬日本(JP)⑭特願 昭63-37525